

542, 928

Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/065432 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/10,
110/10, 4/14, 4/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000569

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Januar 2004 (23.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 03 212.6 24. Januar 2003 (24.01.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RATH, Hans, Pe-
ter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE).
PERNER, Thomas [DE/DE]; Fichtenstrasse 13, 76879
Esslingen (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse
43, 69115 Heidelberg (DE).(74) Anwalt: REITSTÖTTER - KINZEBACH; Sternwartstr.
4, 81679 München (DE).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYISOBUTENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYISOBUTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyisobutene containing at least 75 mol- % terminal vinylidene groups. Said method consists in polymerising an isobutene or hydrocarbon mixture containing isobutene in the liquid phase in the presence of a boron trifluoride complex catalyst of composition $(BF_3)_a \cdot L^1_b \cdot L^2_c \cdot L^3_d$, wherein L^1 represents water, a primary C_1 - C_5 -alkanol and/or a secondary C_3 - C_5 -alkanol, L^2 represents at least one aldehyde and/or a ketone, L^3 represents an ether having at least 5 carbon atoms, a secondary alkanol having at least 6 carbon atoms, a primary alkanol having at least 6 carbon atoms and/or a tertiary alkanol. The ratio b:a ranges from 0.9 3.0, the ratio c:a ranges from 0.01 0.5, and the ratio d:a ranges from 0 1.0.(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens 75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenhaltige Kohlenwasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung $(BF_3)_a \cdot L^1_b \cdot L^2_c \cdot L^3_d$ polymerisiert, wobei L^1 für Wasser, ein primäres C_1 - C_5 -Alkanol und/oder ein sekundäres C_3 - C_5 -Alkanol steht, L^2 für wenigstens einen Aldehyd und/oder ein Keton steht, L^3 für einen Ether mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen, ein sekundäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen, ein primäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und/oder ein tertiäres Alkanol, das Verhältnis b:a im Bereich von 0,9 bis 3,0 liegt, das Verhältnis c:a im Bereich von 0,01 bis 0,5 liegt, und das Verhältnis d:a im Bereich von 0 bis 1,0 liegt.

WO 2004/065432 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen

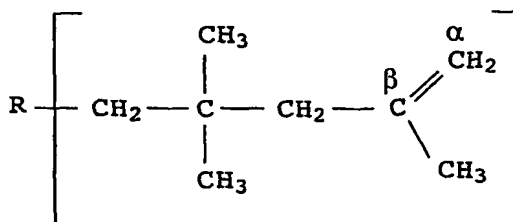
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens 75 mol-%.

10 Unter endständigen Vinylidengruppierungen oder endständigen Doppelbindungen werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobutenmakromolekül durch die allgemeine Formel

15



20

beschrieben wird, in der R für einen Polyisobutenylrest steht. Die Art und der Anteil der im Polyisobuten vorhandenen Doppelbin-
 25 dungen kann mit Hilfe von ^1H oder ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

Solche hochreaktiven Polyisobutene werden als Zwischenprodukt zur Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet,
 30 wie sie beispielsweise in der DE-A 27 02 604 beschrieben sind. Die höchste Reaktivität zeigen die endständigen Vinylidengruppen mit 2-Methyl-Substitution, wohingegen Neopentylsubstitution oder die weiter im Inneren der Makromoleküle liegenden Doppelbindungen je nach ihrer Lage im Makromolekül keine oder nur eine geringe
 35 Reaktivität in den üblichen Funktionalisierungsreaktionen zeigen. Der Anteil an endständigen Vinylidengruppierungen im Molekül ist daher das wichtigste Qualitätskriterium für diesen Polyisobutentypus.

40 Die US 5,286,823 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene durch kationische Polymerisation von Isobuten in Gegenwart von Bortrifluorid und sekundären Alkoholen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Ethern mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen.

45

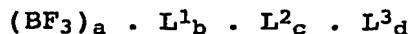
Die WO 93/10063 offenbart Bortrifluorid-Etherat-Komplexe, worin der Ether wenigstens über ein an das Ethersauerstoffatom gebundenes tertiäres Kohlenstoffatom verfügt. Die Komplexe dienen zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere Isobuten, zu Polymeren mit hohem Gehalt an Vinylidengruppierungen.

Die EP-A 1 026 175 beschreibt die Herstellung von Isobutenpolymeren mit wenigstens 80 mol-% Molekülen mit terminaler Vinylidenstruktur unter Verwendung von Komplexkatalysatoren aus Bortrifluorid, Ether und Alkohol und/oder Wasser in bestimmten Mengen.

Das erzielbare Molekulargewicht des Polyisobutens hängt - neben anderen Faktoren - entscheidend von der auf die eingesetzten Olefinmonomere bezogenen relativen Menge des Bortrifluorid-Komplexkatalysators ab. Mit höheren Katalysatormengen werden niedrigere Molekulargewichte erreicht und umgekehrt. Die erforderliche Menge an Bortrifluorid stellt bei der Herstellung niedermolekularer Polyisobutene einen beträchtlichen Kostenfaktor dar. Die Entsorgung der - in eine wässrige Phase extrahierten - Katalysatordeaktivierungsprodukte bringt außerdem eine erhebliche Abwasserbelastung mit sich. Die US 6,407,186 und die WO02/40553 empfehlen daher Verfahren zur Abtrennung und Rückführung des Katalysators.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem hohen Gehalt an endständigen Vinylidendoppelbindungen bereitzustellen, bei dem bei einer gegebenen relativen Menge an Bortrifluorid-katalysator niedrigere Molekulargewichte erhalten werden oder die Katalysatormenge verringert werden kann, um ein gegebenes Molekulargewicht zu erhalten.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidendoppelbindungen von wenigstens 75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenhaltige Kohlenwasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung



polymerisiert, wobei

- L^1 für Wasser, ein primäres C_1 - C_5 -Alkanol und/oder ein sekundäres C_3 - C_5 -Alkanol steht,

- L^2 für wenigstens einen Aldehyd und/oder Keton steht,

- L³ für einen Ether mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen, ein sekundäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen, ein primäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und/oder ein tertiäres Alkanol steht,
- 5
- das Verhältnis b:a im Bereich von 0,9 bis 3,0, vorzugsweise 1,1 bis 2,5, liegt,
 - das Verhältnis c:a im Bereich von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise
- 10 0,04 bis 0,3, liegt,
- das Verhältnis d:a im Bereich von 0 bis 1,0, vorzugsweise 0,1 bis 1, insbesondere 0,1 bis 0,6, liegt.
- 15 Als Einsatzstoffe (Isobuten-Feedstock) für das erfindungsgemäße Verfahren kommen sowohl Reinisobuten als auch Isobuten-haltige Kohlenwasserstoffmischungen, beispielsweise Butadien-arme C₄-Raffinate aus Crackern oder C₄-Schnitte der Isobutan-Dehydrierung mit Isobutengehalten von mehr als 40 Gew.-% in Frage. Es können in-
- 20 erte Lösungsmittel, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Pentan, Hexan, Isooctan oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan, mitverwendet werden.
- 25 Als Katalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren Bortrifluorid-Komplexe mit wenigstens einem unter Wasser, primären C₁-C₅-Alkanolen und sekundären C₃-C₅-Alkanolen ausgewählten Starter, wenigstens einem unter Aldehyden und Ketonen ausgewähltem Regler und gegebenenfalls wenigstens einem unter Ethern mit we-
- 30 nigstens 5 Kohlenstoffatomen, sekundären Alkanolen mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen, primären Alkanolen mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und tertiären Alkanolen ausgewählten Solubilisator verwendet. Die spezifische Kombination von Starter und Regler beeinflusst die Polymerisationsaktivität des Bortrifluorids so,
- 35 dass die Polymerisation zum einen ein niedermolekulares Polyisobuten ergibt und zum anderen die Isomerisierungsaktivität des Bortrifluorids hinsichtlich der Isomerisierung von endständigen Doppelbindungen zu im Inneren des Polyisobutenmoleküls gelegenen, nicht oder nur wenig reaktiven Doppelbindungen verringert wird.
- 40 Die Begriffe "Starter", "Regler" und "Solubilisator" dienen lediglich der Veranschaulichung.

Bei den Startern L¹ handelt es sich um Verbindungen mit einem an ein Sauerstoffatom gebundenen Wasserstoffatom ohne wesentliche

45 sterische Hinderung. Sie werden als "Starter" bezeichnet, weil ihr aktives Wasserstoffatom am Anfang der wachsenden Polyisobutenkette eingebaut wird. Als L¹ sind beispielsweise Wasser, Metha-

nol, Ethanol, 2-Propanol und/oder 1-Propanol geeignet. Davon ist Methanol am meisten bevorzugt.

Als Regler L² dienen erfindungsgemäß Aldehyde und/oder Ketone, die üblicherweise ein bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome umfassen und in denen vorzugsweise andere funktionelle Gruppen als die Carbonylgruppe abwesend sind. Als L² sind beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, Aceton, Methylethylketon und Diethylketon geeignet. Dabei ist Aceton am meisten bevorzugt.

Die Solubilisatoren L³ haben eine löslichkeitsvermittelnde Wirkung und erhöhen die Löslichkeit des Katalysatorkomplexes im Einsatzmaterial. Es handelt sich um Ether mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen oder langkettige und/oder sterisch gehinderte Alkohole, die eine Abschirmung gegen den Zutritt von Isobutenmolekülen bieten. Man verwendet vorzugsweise Dialkylether mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein sekundäres Alkanol mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein primäres Alkanol mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder ein tertiäres C₄-C₂₀-Alkanol. Werden primäre Alkanole verwendet, weisen diese vorzugsweise eine β -Verzweigung auf, d. h. eine Verzweigung an dem benachbarten Kohlenstoffatom zum Kohlenstoffatom, das die Hydroxylgruppe trägt. Geeignete Vertreter sind beispielsweise unter Methyl-tert-butylether, Di-n-butylether, Di-n-hexylether, Dioctylether, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, den Oxoalkoholen von Di-, Tri- und Tetramerpropylen und Di- und Trimerbuten, linearen 1-Alkoholen (die z. B. durch die Alfol®-Verfahren erhältlich sind), sofern sie unter Reaktionsbedingungen flüssig sind, wie n-Hexanol oder n-Octanol, und tert-Butanol ausgewählt. Davon ist 2-Ethylhexanol am meisten bevorzugt.

Die Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren können vor ihrem Einsatz vorgeformt werden oder in situ im Polymerisationsreaktor erzeugt werden, wie dies in der EP-A 628 575 beschrieben ist. Als Rohstoff zur Herstellung der Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren wird zweckmäßigerweise gasförmiges Bortrifluorid benutzt, wobei technisches, noch geringe Mengen Schwefeldioxid und SiF₄ enthaltendes Bortrifluorid (Reinheit: 96,5 Gew.-%), vorzugsweise aber hochreines Bortrifluorid (Reinheit: 99,5 Gew.-%) verwendet werden kann. Besonders bevorzugt wird Siliciumtetrafluorid-freies Bortrifluorid zur Katalysatorherstellung verwendet.

Pro mol Olefinmonomere setzt man vorzugsweise 0,1 bis 25 mmol, insbesondere 0,5 bis 10 mmol Komplexkatalysator, berechnet als Bortrifluorid, ein.

Die Polymerisation des Isobutens erfolgt vorzugsweise nach einem kontinuierlichen Verfahren. Dazu kann in an sich herkömmlichen Reaktoren, wie Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren oder Rührkesseln gearbeitet werden. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation 5 in einem Schlaufenreaktor, also einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor mit stetigem Umlauf des Reaktionsgutes, wobei in der Regel das Verhältnis von Zulauf zu Umlauf Z/U im Bereich von 1:5 bis 1:500, vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 1:200 v/v, variiert werden kann.

10

Die Polymerisation erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen unterhalb 0 °C, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis -40 °C, insbesondere im Bereich von 0 bis -30 °C und besonders bevorzugt im Bereich von -10 bis -30 °C. In der Regel wird die Polymerisation bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 20 bar (absolut) durchgeführt. Die Wahl des Druckbereichs richtet sich in erster Linie nach den verfahrenstechnischen Bedingungen. So empfiehlt es sich bei Rührkesseln, unter Siedekühlung und damit unter Eigendruck, d. h. Unterdruck, zu arbeiten, wohingegen Umlaufreaktoren (Schlaufenreaktoren) bei Überdruck besser arbeiten. Zugleich wird durch Druck und Turbulenz die Bortrifluorideinmischung beschleunigt, so dass dieser Reaktortyp bevorzugt ist. Auf das Resultat der Polymerisationsreaktion ist jedoch die Wahl des Druckes in der Regel unerheblich.

25

Vorzugsweise wird die Polymerisation unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Da die Polymerisationsreaktion exotherm verläuft, muss in diesem Fall die Polymerisationswärme abgeführt werden. Dies geschieht in der Regel mit Hilfe einer Kühlvorrichtung, die beispielsweise mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben werden kann. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Polymerisationswärme durch Siedekühlung auf der Produktseite des Reaktors abzuführen. Dies geschieht durch Verdampfung des Isobutens und/oder anderer, leicht flüchtiger Bestandteile des Isobuten-Feedstocks. Die Art der Kühlung hängt von dem jeweils verwendeten Reaktortyp ab. Rohrreaktoren werden vorzugsweise mittels Außenkühlung gekühlt, wobei die Reaktionsrohre beispielsweise mittels eines Kühlmantels mit siedendem Ammoniak gekühlt werden. Rührkesselreaktoren werden bevorzugt durch Innenkühlung, z. B. mittels 35 Kühltischlangen, oder durch produktseitige Siedekühlung thermostatisiert.

Die Verweilzeit des zu polymerisierenden Isobutens im Reaktor liegt je nach Reaktionsbedingungen und gewünschten Eigenschaften des herzustellenden Polymerisats im Bereich von 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 60 Minuten.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsaustrag zweckmäßigerweise in ein Medium geleitet, das den Polymerisationskatalysator deaktiviert und auf diese Weise die Polymerisation abbricht. Dazu können beispielsweise Wasser, Alkohole, Ether, Acetonitril, Ammoniak, Amine oder wässrige Lösungen von Mineralbasen, wie Alkali- metall- und Erdalkalimetall-Hydroxidlösungen, Lösungen von Carbonaten dieser Metalle u. ä. verwendet werden. Bevorzugt wird ein Abbruch mit Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C, beispielsweise in Form einer Druckwäsche. Die Temperatur des verwendeten Wassers richtet sich nach der angestrebten Mischtemperatur, bei der die Phasentrennung stattfindet. Im weiteren Gang der Aufarbeitung wird das Polymerisationsgemisch gegebenenfalls einer oder mehreren Extraktionen zur Entfernung von Restmengen an Katalysator - üblicherweise Methanol- oder Wasserwäschen - unterworfen. Bei der Wasserwäsche wird außer dem Katalysator auch im Zuge der Polymerisation entstandener Fluorwasserstoff entfernt. Anschließend werden destillativ nicht umgesetztes Isobuten, Lösungsmittel und flüchtige Isobutenoligomere abgetrennt. Der Sumpf wird von Resten des Lösungsmittels und Monomeren, beispielsweise über Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Ringspaltverdampfer oder Sambay-Verdampfer, befreit, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserdampf oder Stickstoffgas.

Wird Reinisobuten als Ausgangsstoff verwendet, kann dieses, ebenso wie Isobutenoligomere und Lösungsmittel, in die Polymerisation zurückgeführt werden. Bei Verwendung von isobutenhaltigen C₄-Schnitten werden das nichtumgesetzte Isobuten und die übrigen C₄-Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen nicht zurückgeführt, sondern anderen Verwendungen zugeführt, beispielsweise der Herstellung von niedermolekularem Polyisobuten oder von Methyl-t-butylether. Leichtflüchtige Fluor-haltige Nebenprodukte, wie sek.- und tert.-Butylfluorid, können vom Polyisobuten zusammen mit den anderen Kohlenwasserstoffen entfernt und destillativ oder extraktiv von diesen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, hochreaktive Polyisobutene sowohl aus Reinisobuten als auch aus isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen herzustellen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können zahlenmittlere Molekulargewichte im Bereich von 500 bis 50000 Dalton, vorzugsweise 500 bis 5000 Dalton, insbesondere 500 bis 2500, bei einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 75 mol-%, vorzugsweise wenigstens 78 mol-%, insbesondere wenigstens 80 mol-% erzielt werden. Darüber hinaus sind die erhaltenen Polyisobutene durch eine enge Molekulargewichtsverteilung charakterisiert. Sie weisen vorzugs-

weise eine Dispersität M_w/M_n im Bereich von 1,3 bis 5, insbesondere von 1,3 bis 2, auf.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiele

Man verwendete einen Umlaufreaktor, der aus einem Teflonschlauch mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Länge von 7,1 m bestand, durch den über eine Zahnradpumpe 1000 l/h Reaktorinhalt im Kreis geführt wurden. Rohr und Pumpe hatten einen Inhalt von 200 ml. Teflonschlauch und Pumpenkopf befanden sich in einem Kältebad mit einer Temperatur von -25 °C. Als Feed wurde ein Kohlenwasserstoffstrom der nachstehenden Zusammensetzung (in Gew.-%) verwendet, der durch selektive Butadien-Hydrierung eines aus einem mit Naphtha betriebenen Steamcracker stammenden C₄-Schnitts erhalten wurde.

20	Isobutan	3
	n-Butan	14
	Isobuten	28
	1-Buten	23
	cis-2-Buten	11
25	trans-2-Buten	21
	Butadien	0,050

Der Feedzulauf betrug 700 g/h. Der Feed wurde über Molekularsieb 3 Å bei 5 °C auf einen Wassergehalt von weniger als 3 ppm getrocknet, auf -25 °C vorgekühlt und dem Umlaufreaktor zugeführt. BF₃ und Komplexbildner wurden in den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Mengen auf der Saugseite der Umwälzpumpe direkt in den Umlaufreaktor eingespeist. Der Austrag wurde unmittelbar nach Verlassen des Umlaufreaktors mit aliquoten Wassermengen in einer Mischpumpe gequenchet, die Wasserphase wurde abgetrennt und die organische Phase über Molekularsieb 3 Å getrocknet. Nach Entfernen von Leichtsiedern und Isobutenoligomeren bei 220 °C und 2 mbar wurden das Molekulargewicht M_w , M_n , und der Vinylidengruppengehalt des erhaltenen Rückstands bestimmt.

40

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Die Reaktorinnentemperatur betrug in allen Beispielen etwa -18 °C, die stationäre Isobutenkonzentration etwa 4,1 Gew.-%.

45

Bsp.	BF ₃ [mmol/h]	Metha- nol [mmol/h]	Aceton [mmol/h]	2-Ethyl- hexanol [mmol/h]	Molge- wicht M _N	M _W /M _N	Viny- liden [%]
Vgl.	8,55	15,75	-	0,43	980	1,65	90
1	6,78	14,06	0,34	1,49	930	1,61	90
2	5,01	11,25	0,69	2,52	960	1,64	88
3	4,42	8,44	1,03	1,22	930	1,62	86

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Mitverwendung kleiner Mengen Aceton der Einsatz von BF₃ verringert werden kann, ohne die Eigenschaften des erhaltenen Polyisobutens zu beeinträchtigen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt
5 an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens
75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenhaltige Kohlen-
wasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines
Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung
- 10 $(BF_3)_a \cdot L^1_b \cdot L^2_c \cdot L^3_d$
- polymerisiert, wobei
- 15 - L^1 für Wasser, ein primäres C_1 - C_5 -Alkanol und/oder ein
sekundäres C_3 - C_5 -Alkanol steht,
 - L^2 für wenigstens einen Aldehyd und/oder ein Keton steht,
 - 20 - L^3 für einen Ether mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen,
ein sekundäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffato-
men, ein primäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlen-
stoffatomen und/oder ein tertiäres Alkanol steht,
 - 25 - das Verhältnis $b:a$ im Bereich von 0,9 bis 3,0 liegt,
 - das Verhältnis $c:a$ im Bereich von 0,01 bis 0,5 liegt,
 - das Verhältnis $d:a$ im Bereich von 0 bis 1,0 liegt.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei L^1 unter Wasser, Methanol,
Ethanol, 2-Propanol und 1-Propanol ausgewählt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei L^2 unter Formaldehyd,
Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyralde-
35 hyd, Aceton, Methylethylketon und Diethylketon ausgewählt
ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis $d:a$ im Be-
reich von 0,1 bis 1 liegt.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei L^3 unter Methyl-tert-bu-
tylether, Di-n-butylether, Di-n-hexylether, Dioctylether,
ausgewählt ist.

10

6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei L³ unter primären Alkoholen mit β -Verzweigung ausgewählt ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei L³ unter 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, den Oxoalkoholen von Di-, Tri- und Tetramerpropylen und Di- und Trimerbuten ausgewählt ist.
8. Verfahren nach Anspruch 4, wobei L³ tert-Butanol ist.
9. Verfahren nach Anspruch 4, wobei L³ unter n-Hexanol und n-Octanol ausgewählt ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 500 bis 2500 Dalton.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/000569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F10/10 C08F110/10 C08F4/14 C08F4/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 026 175 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 9 August 2000 (2000-08-09) cited in the application the whole document	1-10
Y	EP 0 896 967 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 17 February 1999 (1999-02-17) the whole document	1-10
Y	EP 1 081 165 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 7 March 2001 (2001-03-07) the whole document	1-10
Y	US 5 286 823 A (RATH HANS P) 15 February 1994 (1994-02-15) cited in the application the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2004

Date of mailing of the international search report

18/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lippert, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/2004/000569

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1026175	A	09-08-2000	JP	2000063436 A	29-02-2000
			JP	2000080127 A	21-03-2000
			EP	1026175 A1	09-08-2000
			US	6300444 B1	09-10-2001
			CN	1277617 T	20-12-2000
			ID	27064 A	22-02-2001
			WO	0011040 A1	02-03-2000
EP 0896967	A	17-02-1999	EP	0896967 A1	17-02-1999
			US	6084144 A	04-07-2000
			CN	1217726 A	26-05-1999
			CN	1217726 T	26-05-1999
			ID	20722 A	18-02-1999
			JP	10298114 A	10-11-1998
			WO	9838225 A1	03-09-1998
			JP	10296004 A	10-11-1998
EP 1081165	A	07-03-2001	JP	2000239319 A	05-09-2000
			JP	2001106724 A	17-04-2001
			JP	2001131096 A	15-05-2001
			EP	1081165 A1	07-03-2001
			US	6476284 B1	05-11-2002
			CN	1300298 T	20-06-2001
			CN	1478764 A	03-03-2004
			ID	27304 A	22-03-2001
US 5286823	A	15-02-1994	WO	0050472 A1	31-08-2000
			EP	0628575 A1	14-12-1994
			BE	1006694 A5	22-11-1994
			US	5408018 A	18-04-1995
			AT	142232 T	15-09-1996
			DE	59303667 D1	10-10-1996
			ES	2093318 T3	16-12-1996

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

PCT/EP 2004/000569

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F10/10 C08F110/10 C08F4/14 C08F4/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 026 175 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 9. August 2000 (2000-08-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
Y	EP 0 896 967 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 17. Februar 1999 (1999-02-17) das ganze Dokument	1-10
Y	EP 1 081 165 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 7. März 2001 (2001-03-07) das ganze Dokument	1-10
Y	US 5 286 823 A (RATH HANS P) 15. Februar 1994 (1994-02-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Mai 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lippert, S

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 2004/000569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1026175 A	09-08-2000	JP 2000063436 A	29-02-2000
		JP 2000080127 A	21-03-2000
		EP 1026175 A1	09-08-2000
		US 6300444 B1	09-10-2001
		CN 1277617 T	20-12-2000
		ID 27064 A	22-02-2001
		WO 0011040 A1	02-03-2000
EP 0896967 A	17-02-1999	EP 0896967 A1	17-02-1999
		US 6084144 A	04-07-2000
		CN 1217726 A	26-05-1999
		CN 1217726 T	26-05-1999
		ID 20722 A	18-02-1999
		JP 10298114 A	10-11-1998
		WO 9838225 A1	03-09-1998
EP 1081165 A	07-03-2001	JP 10296004 A	10-11-1998
		JP 2000239319 A	05-09-2000
		JP 2001106724 A	17-04-2001
		JP 2001131096 A	15-05-2001
		EP 1081165 A1	07-03-2001
		US 6476284 B1	05-11-2002
		CN 1300298 T	20-06-2001
US 5286823 A	15-02-1994	CN 1478764 A	03-03-2004
		ID 27304 A	22-03-2001
		WO 0050472 A1	31-08-2000
		EP 0628575 A1	14-12-1994
		BE 1006694 A5	22-11-1994
		US 5408018 A	18-04-1995
		AT 142232 T	15-09-1996
		DE 59303667 D1	10-10-1996
		ES 2093318 T3	16-12-1996